

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09255732 A**

(43) Date of publication of application: **30 . 09 . 97**

(51) Int. Cl.

C08F214/26
C08F216/18
C08K 5/14
C08L 27/18
C08L 29/10
/(C08F214/26 , C08F216:18 ,
C08F214:18)

(21) Application number: **08093488**

(22) Date of filing: **22 . 03 . 96**

(71) Applicant: **NIPPON MEKTRON LTD**

(72) Inventor: **KAWASAKI KUNIYOSHI**
ENOKIDA TAKASHI
TATSU HARUMI

(54) **FLUROELASTOMER, PRODUCTION, AND COMPOSITION THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluoroelastomer which, when cross-linked with a peroxide, provides a vulcanizate excellent in resistances to oil, heat, and cold by copolymerizing tetrafluoroethylene and methyl vinyl ether in the presence of a specified amt. of a brominated fluoromonomer.

SOLUTION: This fluoroelastomer is obtd. by

copolymerizing tetrafluoroethylene and methyl vinyl ether at a pH of 7-11 in the presence of a brominated fluoromonomer, is solid, contains about 30-70mol% tetrafluoroethylene units, about 30-70mol% methyl vinyl ether units, and about 0.05-5mol% brominated fluoromonomer units, and is compounded with a polyfunctional compd. and an org. peroxide to give a fluoroelastomer compsn.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255732

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/26	M K Q		C 0 8 F 214/26	M K Q
216/18	M K Y		216/18	M K Y
C 0 8 K 5/14			C 0 8 K 5/14	
C 0 8 L 27/18	K J J		C 0 8 L 27/18	K J J
29/10	L G Z		29/10	L G Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-93488

(22) 出願日 平成8年(1996)3月22日

(71) 出願人 000230249

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 川崎 邦義

茨城県北茨城市磯原町豊田30

(72) 発明者 榎田 貴司

茨城県北茨城市中郷町足洗532-202

(72) 発明者 達 春美

茨城県日立市弁天町3-8-4

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマー、その製造法および組成物

(57) 【要約】

【課題】 テトラフルオロエチレン-メチルビニルエーテル系共重合体よりなる含フッ素エラストマーであつて、過酸化物架橋によって耐油性、耐熱性および耐寒性にすぐれた加硫物を与え得るものを提供する。

【解決手段】 テトラフルオロエチレンおよびメチルビニルエーテルが共に30~70モル%の共重合比で共重合している共重合体であつて、共重合体中に臭素原子を含有するフッ素化単量体を約0.05~5モル%共重合させている固体状の含フッ素エラストマー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレンおよびメチルビニルエーテルが共に約30～70モル%の共重合比で共重合している共重合体であって、該共重合体中に臭素原子を含有するフッ素化単量体を約0.05～5モル%共重合させている固体状の含フッ素エラストマー。

【請求項2】 テトラフルオロエチレンおよびメチルビニルエーテルを、臭素原子を含有するフッ素化単量体の共存下に、pH7～11の反応条件下で共重合反応させることを特徴とする含フッ素エラストマーの製造法。

【請求項3】 請求項1記載の含フッ素エラストマー、多官能性化合物および有機過酸化物を含有してなる含フッ素エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含フッ素エラストマー、その製造法および組成物に関する。更に詳しくは、耐油性、耐熱性および耐寒性にすぐれた加硫物を与え得る含フッ素エラストマー、その製造法および組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体と比較して、テトラフルオロエチレン-プロピレン系共重合体の方が、耐熱性および耐薬品性の点ですぐれた含フッ素エラストマーであることが知られている。また、テトラフルオロエチレンとプロピレンとの共重合反応では、水性媒体中でいずれも水溶性の過硫酸塩-チオ(亜)硫酸塩-鉄塩レドックス系触媒を用いて、約0～50℃の低温で反応させると、高分子量の共重合体を得られることも知られている。しかしながら、このような共重合体、特にテトラフルオロエチレンが55～50モル%、プロピレンが45～50モル%を占めている共重合体について、その低温特性をガラス転移温度(DSC法)でみると0℃付近であって、耐寒性の要求される用途には向いていないという問題がみられる。

【0003】一方、テトラフルオロエチレン-メチルビニルエーテル系共重合体中に、一般式 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X: Cl, Br, I, OHまたはNHCOR) で表わされる2-置換エチルビニルエーテルを0.2～10モル%共重合せしめた含フッ素エラストマーが、特公昭39-24277号公報に記載されているが、耐熱性および耐寒性の点では未だ満足し得る水準には達していないことが指摘される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、テトラフルオロエチレン-メチルビニルエーテル系共重合体よりなる含フッ素エラストマーであって、過酸化物架橋によって耐油性、耐熱性および耐寒性にすぐれた加硫物を与え得るものを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、

テトラフルオロエチレンおよびメチルビニルエーテルが共に30～70モル%の共重合比で共重合している共重合体であって、該共重合体中に臭素原子を含有するフッ素化単量体を約0.05～5モル%共重合させている固体状の含フッ素エラストマーによって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】このような含フッ素エラストマーを製造するための共重合反応においては、テトラフルオロエチレンとメチルビニルエーテルとの反応モル比を任意に設定することが可能であるが、一般には共に約30～70モル%の範囲内のモル比が採用される。本発明に係る含フッ素エラストマーを得るためには、テトラフルオロエチレンの割合を多くした方が共重合反応速度の点などから望ましく、そのため好ましくはテトラフルオロエチレンが約70～55モル%、またメチルビニルエーテルが約30～45モル%の割合でそれぞれ用いられると、高分子量の共重合体を得ることを可能とさせる。

【0007】テトラフルオロエチレンおよびメチルビニルエーテルの一部を、これらと共重合性を有する他の単量体、例えばエチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニル化合物、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、メチルパーフルオロビニルエーテル、エチルパーフルオロビニルエーテル、n-またはイソ-プロピルパーフルオロビニルエーテル、n-, イソ-または第3-ブチルパーフルオロビニルエーテル、n-またはイソ-アミルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(n-またはイソ-プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(n-, イソ-または第3-ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(n-またはイソ-アミルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロ(メチルシクロプロピレン)、ヘキサフルオロイソブテン、1,2,2-トリフルオロスチレン、パーフルオロスチレン等の含フッ素オレフィンまたはビニル化合物で置換して用いることもできる。その置換割合は、得られる含フッ素エラストマーに求められている性質を阻害しない範囲内であり、一般にはテトラフルオロエチレンとメチルビニルエーテルとの合計量100モル%中約30モル%以下である。

【0008】これらの各単量体間の共重合反応は、臭素原子を含有するフッ素化単量体の共存下で行われ、含フッ素エラストマー中に架橋性基を導入させる。臭素原子を含有するフッ素化単量体としては、例えば次のような化合物が用いられる。

パーフルオロ(2-ブロモエチルビニルエーテル)

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$

10

20

30

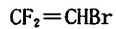
40

50

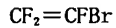
3,3,4,4-テトラフルオロ-4-ブromo-1-ブテン



2-ブromo-1,1-ジフルオロエチレン



ブromotriフルオロエチレン



【0009】共重合反応は、水性媒体中で水溶性過酸化物触媒、好ましくはそのレドックス系触媒を用いて、一般に乳化重合法によって行われる。水溶性過酸化物触媒としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩が好んで用いられる。これらの水溶性過硫酸塩と共に、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム等の水溶性亜硫酸塩が組み合わされて用いられ、そこに酸化還元系のレドックス系触媒を形成させる。その使用割合は、一般に水性媒体に対して約0.01~5重量%、好ましくは約0.1~1重量%である。

【0010】乳化剤としては、フッ素化脂肪族カルボン酸塩、フッ素化アルコールのリン酸エステルまたは硫酸エステル等のフッ素化された乳化剤、あるいは高級脂肪族アルコールの硫酸エステル、芳香族スルホン酸塩等の通常の乳化剤、好ましくはラウリル硫酸ナトリウムが使用される。ラウリル硫酸ナトリウムを使用した場合には、重合速度の低下などがみられず、共重合反応の結果得られた水性ラテックスは乳化性の点ですぐれているという特徴を有している。これらの水溶性乳化剤は、単独であるいは組み合わせて、水性媒体に対して約0.001~10重量%、好ましくは約0.01~1重量%の割合で用いられる。

【0011】これらの触媒および乳化剤を用いての共重合反応は、約0~70℃、好ましくは約10~55℃で行われる。この共重合反応では、重合速度にpH依存性が高いという特徴が認められ、そのpH範囲は7~11、好ましくは7~9に設定される。これ以外のpH範囲では、重合速度の低下が認められ、特にpHが酸性側に傾くと、メチルビニルエーテルの分解に伴うホルムアルデヒドの生成により、目的とする性状の含フッ素エラストマーを得ることを困難とする。

【0012】このようなpH範囲の調整は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、四ホウ酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸二水素カリウム等のpH調整剤の添加によって行われる。

【0013】また、必要に応じて、メタノール、エタノール、イソペンタン、マロン酸ジエチル、四塩化炭素等の連鎖移動剤を用いて、含フッ素エラストマーの分子量を調節することもできる。

【0014】このような反応条件下で行われる共重合反応は、一般に約90%以上の重合率で反応が進行し、テト

ラフルオロエチレンとメチルビニルエーテルとが共に約30~70モル%、好ましくは約40~60モル%の割合で互いに共重合し、更にそこに含フッ素エラストマー中約0.05~5モル%、好ましくは約0.1~1モル%の臭素原子を含有するフッ素化単量体を共重合させ、架橋点を形成させている。架橋点形成単量体の共重合割合がこれより少ないと、含フッ素エラストマーの架橋密度が低くなって加硫が不十分となり、また生成共重合体の分子量も高くなりすぎ、加工性などが低下するようになる。一方、これ以上の割合で共重合させると、加硫物のゴム弾性(伸び)および耐熱性が劣ってくるようになり、また分子量の低下も著しくなってきたりゴムの粘着性が増大し、加工性も低下する。

【0015】本発明に係る含フッ素エラストマーは、 η_{sp}/c (テトラヒドロフラン中、35℃)が約0.1~3、好ましくは約0.5~2の値を有しており、従来公知の種々の加硫方法、例えば有機過酸化物を用いるパーオキサイド加硫法、ポリアミン化合物を用いるポリアミン加硫法、ポリヒドロキシ化合物を用いるポリオール加硫法あるいは放射線、電子線などの照射法などによって硬化させることができるが、これらの中でパーオキサイド加硫法は、硬化したエラストマーが機械的強度にすぐれかつ架橋点の構造が安定な炭素-炭素結合を形成し、耐薬品性、耐摩耗性、耐溶剤性などにすぐれた加硫物を与えるため、特に好ましい方法といえる。

【0016】パーオキサイド加硫法に用いられる有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ第3ブチルパーオキシド、第3ブチルクミルパーオキシド、第3ブチルパーオキシベンゼン、1,1-ビス(第3ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、 α, α' -ビス(第3ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が使用される。

【0017】これらの有機過酸化物が用いられるパーオキサイド加硫法では、通常共架橋剤として多官能性不飽和化合物、例えばトリ(メタ)アリルイソシアヌレート、トリ(メタ)アリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート等が、よりすぐれた加硫特性、機械的強度、圧縮永久歪特性などを得る目的で併用される。

【0018】また、目的によっては、架橋助剤として2価金属の酸化物または水酸化物、例えばカルシウム、マ

グネシウム、鉛、亜鉛等の酸化物または水酸化物を用いることもできる。これらの化合物は、受酸剤としても作用する。

【0019】パーオキサイド加硫系に配合される以上の各成分は、一般に含フッ素エラストマー100重量部当り有機過酸化物が約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で、共架橋剤が約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で、また架橋助剤が約15重量部以下の割合でそれぞれ用いられる。

【0020】以上の加硫系各成分は、そのまま含フッ素エラストマーに配合し、混練してもよいし、あるいはカーボンブラック、シリカ、クレイ、タルク、けいそう土、硫酸バリウムなどで希釈したり、含フッ素エラストマーとのマスターバッチ分散物として使用される。配合物中には、上記各成分に加えて、従来公知の充填剤、補強剤、可塑剤、滑剤、加工助剤、顔料などを適宜配合することもできる。充填剤または補強剤としてのカーボンブラックは、含フッ素エラストマー100重量部当り約10～50重量部の割合で用いられる。

【0021】加硫は、前記各成分をロール混合、ニーダー混合、バンバリー混合、溶液混合など一般に用いられている混合法によって混合した後、加熱することによって行われる。加熱は、一般には約100～250℃で約1～120分間程度行われる一次加硫および約150～300℃で0～30分間程度行われる二次加硫によって行われる。

【0022】

【発明の効果】本発明に係る無着色で高分子量の含フッ素エラストマーは、従来のテトラフルオロエチレン-プロピレン系共重合体のガラス転移温度が0℃程度であるのに対し、-4～-5℃程度と低温特性にすぐれており、また耐油性、耐熱性の点でも遜色がみられない。従って、この含フッ素エラストマーは、これらの各種性質が要求される用途、例えば自動車用チューブ、ホース、オイルシール、Oリング、パッキン、電線材料等として有効に用いることができる。

【0023】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0024】実施例1

容量3Lのステンレス鋼製オートクレープ中に、

ラウリル硫酸ナトリウム	5.22g
炭酸ナトリウム	3.84g
亜硫酸ナトリウム	0.06g
イオン交換水	1700ml

を仕込み、水相のpHを10に保った。そこに窒素ガスを導入して、気相の空気を置換、脱気した後、減圧下でパーフルオロ(2-ブロモエチルビニルエーテル) [FBrVE] 2.1*

含フッ素エラストマー	100重量部
MTカーボンブラック	30 "
2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシヘキサン)	1.34 "

(濃度40重量%)

*gを仕込んだ。次いで、オートクレープ内を攪拌しながら、メチルビニルエーテル [MVE] 96gを仕込んだ後、反応器内の温度を-30℃になる迄冷却し、更にテトラフルオロエチレン [TFE] 208gを仕込み、反応器内の温度を50℃迄昇温させた。

【0025】攪拌条件を270rpmに保ち、温度が50℃で安定した時点で、ポンプを用いて過硫酸アンモニウム0.18gをオートクレープ内に圧入し、重合反応を開始させた。重合反応を6時間継続した後、残モノマーをパージして得られた水性ラテックス(pH約7.5、固形分濃度14.1重量%)に、1重量%塩化カルシウム水溶液を添加して凝集させ、水洗、乾燥して、白色の共重合体281g(重合率91.8%)を得た。

【0026】得られた共重合体(含フッ素エラストマー)の組成を元素分析およびNMRによって測定すると、TFE/MVEモル比は55/45、FBrVE含有量は0.5モル%であり、またその η_{sp}/c (テトラヒドロフラン中、35℃)は1.65、ガラス転移温度(DSC法)は-4.5℃であった。

【0027】実施例2

容量500mlのステンレス鋼製オートクレープ中に、

ラウリル硫酸ナトリウム	0.87g
炭酸ナトリウム	0.64g
亜硫酸ナトリウム	0.005g
イオン交換水	300ml

を仕込み、水相のpHを10に保った。そこに窒素ガスを導入して、気相の空気を置換、脱気した後、減圧下で3,3,4,4-テトラフルオロ-4-ブromo-1-ブテン [BTBF] 0.39gを仕込んだ。次いで、オートクレープ内を攪拌しながら、メチルビニルエーテル [MVE] 24gを仕込んだ後、反応器内の温度を-30℃になる迄冷却し、更にテトラフルオロエチレン [TFE] 52gを仕込み、反応器内の温度を50℃迄昇温させた。

【0028】攪拌条件を600rpmに保ち、温度が50℃で安定した時点で、ポンプを用いて過硫酸アンモニウム0.18gをオートクレープ内に圧入し、重合反応を開始させた。重合反応を8時間継続した後、残モノマーをパージして得られた水性ラテックス(pH約7.5、固形分濃度12.8重量%)に、1重量%塩化カルシウム水溶液を添加して凝集させ、水洗、乾燥して、共重合体71g(重合率92.9%)を得た。

【0029】得られた共重合体(含フッ素エラストマー)の組成を元素分析およびNMRによって測定すると、TFE/MVEモル比は55/45、BTBF含有量は0.8モル%であり、またその η_{sp}/c (テトラヒドロフラン中、35℃)は1.79、ガラス転移温度(DSC法)は-4.4℃であった。

【0030】実施例3

酸化亜鉛

トリアリルイソシアヌレート

6 //

6.7 //

以上の各配合成分をロールで混練し、得られた混練物を170℃、20分間のプレス加硫によって、シート状またはリング状(P-24)に成形した。これらの各成形物の一部は、更に230℃、22時間の条件下でオープン中で二次加硫した。

【0031】二次加硫物については、常態物性(DIN53 05、DIN53 504準拠)、圧縮永久歪(ASTM Method-B、25%圧縮)、耐熱老化性(170℃または200℃、70時間後の物性変化)および耐油性(150℃のJIS No. 3オイルまたはTOYOTA製品SG10W30中に70時間浸漬した後の容積変化率)が測定され、一次加硫物については、圧縮永久歪が測定された。

*【0032】なお、含フッ素エラストマーとして、No. 1では実施例1で得られた共重合体が、No. 2では実施例2で得られた共重合体が、またNo. 3ではテトラフルオロエチレン-プロピレン(モル比52/48)共重合体(旭硝子製品A FLAS 150E)がそれぞれ用いられた。このNo. 3では、含フッ素エラストマー100重量部に対し、MTカーボンブラックが25重量部、ステアリン酸ナトリウムが1重量部、トリアリルイソシアヌレートが5重量部、 α, α' -ビス(第3ブチルパーオキシ)- m -ジイソプロピルベンゼン(日本油脂製品ペロキシモン)が1重量部配合されて用いられ、二次加硫は200℃、4時間の条件下で行われた。

*【0033】得られた結果は、次の表に示される。

表		No. 1	No. 2	No. 3
[常態物性]				
硬さ (ウォーレス硬度)		71	71	59
硬さ (ショアA)		75	75	65
100%モジュラス (MPa)		10.8	9.9	3.7
引張強さ (MPa)		19.5	15.9	12.2
伸び (%)		170	140	330
比重		1.656	1.659	1.608
TR ₁₀	-1.6	-1.5	2.8	
TR ₇₀	5.2	6.6	8.6	
[耐熱老化性、170℃]				
硬さ変化 (pts)		+3	+3	+1
100%モジュラス変化率 (%)		+7	+21	-6
引張強さ変化率 (%)		-9	-3	-1
伸び変化率 (%)		-6	-7	-6
[耐熱老化性、200℃]				
硬さ変化 (pts)		+1	+1	+1
100%モジュラス変化率 (%)		+7	+23	-7
引張強さ変化率 (%)		-14	-18	+3
伸び変化率 (%)		-18	-14	-12
[耐油性、JIS No3. オイル]				
体積変化率 (%)		+10.5	+11.1	+12.0
[耐油性、TOYOTA SG 10W30]				
体積変化率 (%)		+4.8	+5.3	+5.8
[圧縮永久歪]				
150℃、70時間 (%)		56	46	43

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

//(C 0 8 F 214/26

216:18

214:18)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所